

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 26.09.03.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 01.04.05 Bulletin 05/13.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : BLIN XAVIER et FERRARI VERONI-  
QUE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN POLYMERE SEQUENCE ET UNE HUILE SILICONEE NON  
VOLATILE.

(57) L'invention a pour objet une composition cosmétique  
comprenant un milieu liquide organique cosmétiquement  
acceptable, une huile siliconée non volatile et un polymère  
éthylénique séquencé filmogène.

Application au maquillage des matières kératiniques,  
notamment de la peau.

FR 2 860 143 - A1



La présente invention a pour objet une composition cosmétique comprenant un polymère séquencé particulier et une huile siliconée non volatile destinée à être appliquée sur les matières kératiniques d'êtres humains, comme la peau, les lèvres, les cils, les sourcils, les ongles, les cheveux. La composition est plus particulièrement destinée à être appliquée sur la peau ou les lèvres.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage ou une composition de soin des matières kératiniques, en particulier de la peau et des lèvres, et de préférence une composition de maquillage.

La composition de maquillage peut être un produit de maquillage des lèvres (rouge à lèvres), un fond de teint, un fard à paupières, un fard à joue, un produit anticernes, un eye-liner, un produit de maquillage du corps, un mascara, un vernis à ongles, un produit de maquillage des cheveux.

La composition de soin peut être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire, un produit de coloration de la peau (tel qu'un autobronzant). La composition peut être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux.

Les compositions de rouge à lèvres et fond de teint sont couramment employées pour apporter une couleur esthétique aux lèvres ou à la peau, notamment au visage. Ces produits de maquillage contiennent généralement des phases grasses telles que des cires et des huiles, des pigments et/ou charges et éventuellement des additifs comme des actifs cosmétiques ou dermatologiques.

Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, présentent l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant des traces, sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact et notamment un verre, une tasse, une cigarette, un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film appliqué, nécessitant de renouveler régulièrement l'application de la composition de fond de teint ou de rouge à lèvres. Par ailleurs, l'apparition de ces traces inacceptables notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

On recherche donc des compositions de maquillage pour les lèvres et la peau dites « sans transfert » qui présentent l'avantage de former un dépôt qui ne se dépose pas, au moins en partie, sur les supports avec lesquels elles sont mises en contact (verre, vêtements, cigarette, tissus).

Les compositions sans transfert connues sont généralement à base de résines de silicone et d'huiles de silicone volatiles mais ces compositions ont l'inconvénient

de laisser sur la peau et les lèvres, après évaporation des huiles de silicone volatiles, un dépôt conférant à l'utilisatrice une sensation de dessèchement et de tiraillement : le dépôt de maquillage devient donc inconfortable au cours du temps. De plus, certaines résines de silicone peuvent former un dépôt de maquillage collant et donc rendre le maquillage encore plus inconfortable.

Pour diminuer l'effet inconfortable du maquillage, il est possible d'ajouter des huiles non volatiles hydrocarbonées comme le polyisobutylène mais on a alors constaté qu'en employant uniquement des huiles non volatiles hydrocarbonées, la propriété non transfert du maquillage est altérée.

La présente invention a donc pour but de fournir une composition cosmétique présentant de bonnes propriétés de non transfert et formant un dépôt sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres, confortable au cours du temps.

Les inventeurs ont découvert qu'il est possible d'obtenir une telle composition en utilisant un polymère séquencé particulier associé à une huile siliconée non volatile présente en une quantité suffisante.

De façon plus précise, la présente invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant un polymère séquencé et un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable contenant une phase grasse liquide non volatile, caractérisée par le fait que :

- le polymère séquencé est un polymère éthylénique linéaire filmogène.- et que la phase grasse liquide non volatile comprend au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide non volatile, d'huile siliconée non volatile.

Avantageusement, le polymère séquencé est exempt de motif styrene.

Avantageusement encore, le polymère séquencé est non élastomère.

De préférence encore, le polymère séquencé comprend moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

De préférence, le polymère a un indice de polydispersité  $I$  supérieur à 2,

De préférence également, les première et seconde séquences sont incompatibles l'une avec l'autre.

- La composition selon l'invention permet d'obtenir un dépôt, notamment un dépôt de maquillage, sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres, présentant de bonnes propriétés de sans transfert, sans sensation de dessèchement, de tiraillement ou de collant : le dépôt ainsi obtenu est donc confortable au cours du temps pour l'utilisatrice.
- 5 L'invention a également pour objet un procédé de maquillage des matières kératiniques, en particulier de la peau ou des lèvres, comprenant l'application sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres, d'une composition telle que définie précédemment.
- 10 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un dépôt sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres, ayant des propriétés de sans transfert et confortable au cours du temps.
- 15 L'invention a encore pour objet l'utilisation, dans une composition cosmétique comprenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable contenant une phase grasse liquide non volatile,
- d'un polymère éthylénique séquencé, linéaire filmogène,
  - et d'une huile siliconée non volatile présente en une teneur d'au moins 30 % en
- 20 poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide non volatile, pour obtenir un dépôt sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres, ayant des propriétés de sans transfert et confortable au cours du temps.
- 25 Par milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, on entend un milieu comprenant au moins un composé organique liquide à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique ( $10^5$  Pa) compatible avec les matières kératiniques, notamment la peau, les lèvres, telles que les huiles ou les solvants organiques couramment employés dans les compositions cosmétiques.
- 30 Le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène.
- 35 Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.
- 40 Par polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.

Le polymère est un polymère à structure linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

- 5 Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

- 10 La composition selon l'invention comprend avantageusement un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, de préférence incompatibles l'une avec l'autre, et ayant des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un
- 15 monomère constitutif de la deuxième séquence.

On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

20

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

- Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant
- 25 à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le liquide organique majoritaire en poids du milieu liquide organique de la composition, à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) et pression atmosphérique ( $10^5$  Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et solvant), étant entendu que :

- i)30 lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que
- ii) chacun des polymères correspondant au première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

35

Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un mélange de liquide organiques, et dans l'hypothèse de deux ou plusieurs liquides organiques présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

40

Bien entendu, dans le cas où le milieu liquide organique comprend un unique liquide organique, ce dernier est le liquide organique majoritaire.

Avantageusement, le liquide organique majoritaire de la composition est le solvant organique de polymérisation du polymère séquencé ou le solvant organique majoritaire du mélange de solvant organiques de polymérisation du polymère séquencé.

5

Le segment intermédiaire est une séquence comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère permet de "compatibiliser" ces séquences.

10

De façon préférentielle, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par opposition aux chaînes latérales pendantes.

15

De préférence, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention n'est pas hydrosoluble, c'est à dire que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

20

De préférence, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention n'est pas un élastomère.

25

Par "polymère non élastomère", on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

30

De manière plus spécifique, par "polymère non élastomère" on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée  $R_i < 50\%$  et une recouvrance retardée  $R_{2h} < 70\%$  après avoir subi un allongement de 30%. De préférence,  $R_i$  est  $< 30\%$ , et  $R_{2h} < 50\%$ .

35

Plus précisément, le caractère non élastomérique du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à  $23 \pm 5^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 10\%$  d'humidité relative.

40

On obtient alors un film d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

On impose à cet échantillon une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

- 5 Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale ( $l_0$ ) de l'éprouvette.

On détermine la recouvrance instantanée  $R_i$  de la manière suivante :

- 10 - on étire l'éprouvette de 30 % ( $\epsilon_{\max}$ ) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale ( $l_0$ )  
 - on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte nulle ( $\epsilon_i$ ).

- 15 La recouvrance instantanée en % ( $R_i$ ) est donnée par la formule ci-après:

$$R_i = (\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max} \times 100$$

- 20 Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage ( $\epsilon_{2h}$ ).

La recouvrance retardée en % ( $R_{2h}$ ) est donnée par la formule ci-après:

$$R_{2h} = (\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max} \times 100$$

25

A titre purement indicatif, un polymère selon un mode de réalisation de l'invention possède une recouvrance instantanée  $R_i$  de 10% et une recouvrance retardée  $R_{2h}$  de 30%.

- 30 De préférence, le polymère séquencé utilisé dans les compositions selon l'invention a un indice de polydispersité  $I$  supérieur à 2.

- 35 L'indice de polydispersité  $I$  du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids  $M_w$  sur la masse moyenne en nombre  $M_n$ .

- 40 On détermine les masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ ) et en nombre ( $M_n$ ) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La masse moyenne en poids ( $M_w$ ) du polymère utilisé dans la composition selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

La masse moyenne en nombre ( $M_n$ ) du polymère utilisé dans la composition selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

5

L'indice de polydispersité du polymère utilisé dans la composition selon l'invention est supérieur à 2, par exemple est supérieur à 2 et inférieur ou égal à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8, notamment de 2,8 à 6.

10

Chaque séquence ou bloc du polymère utilisé dans la composition selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.

Avantageusement, la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse  $T_g$  comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des  $T_g$  théoriques déterminées à partir des  $T_g$  théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i / T_{g_i}) ,$$

$\omega_i$  étant la fraction massique du monomère  $i$  dans la séquence considérée et  $T_{g_i}$  étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère  $i$ .

Sauf indication contraire, les  $T_g$  indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des  $T_g$  théoriques.



Avantageusement, les première et deuxième séquences du polymère sont telles que l'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, et mieux supérieur à 30°C.

5

En particulier, la première séquence peut être choisie parmi :

a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,

b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,

c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,

10 et la deuxième séquence choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

15 « compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et

« de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

#### a) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

20

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C a par exemple une Tg allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120 °C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C .

25

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

30 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomère dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

35 Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

40 - des monomères dont l'homopolymère a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et

- des monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères dont l'homopolymère a une Tg comprise entre 20 à 40°C et/ou les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par

exemple une  $T_g$  allant de  $-100$  à  $20^\circ\text{C}$ , de préférence inférieure à  $15^\circ\text{C}$ , notamment allant de  $-80^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}$  et mieux inférieure à  $10^\circ\text{C}$ , par exemple allant de  $-50^\circ\text{C}$  à  $0^\circ\text{C}$ , tels que décrits plus loin, .

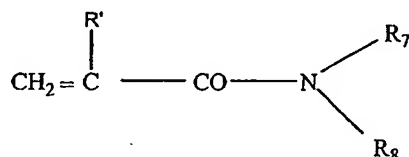
- 5 Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à  $40^\circ\text{C}$  sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$   
 10 dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $\text{R}_1$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$   
 15 dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  tel que un groupe isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :

20



- où  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène  
 25 ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou  $\text{R}_7$  représente H et  $\text{R}_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,  
 et  $\text{R}'$  désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le  
 30 N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

- Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de  
 35 méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

b) Séquence ayant une  $T_g$  inférieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

5

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

10

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

15

Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

20

Elle peut par exemple comprendre

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C et
- 25 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg
- 30 comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

35

Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ , linéaire ou ramifié, à  
 40 l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,

$R_4$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $C_6$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- 5 - les esters de vinyle de formule  $R_5\text{-CO-O-CH=CH}_2$   
où  $R_5$  représente un groupe alkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié ;
- les éthers de vinyle et d'alkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$ , tels que l'éther de vinyle et de méthyle et l'éther de vinyle et d'éthyle.
- 10 - les N-alkyl en  $C_4$  à  $C_{12}$  acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.
- 15 Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une  $T_g$  inférieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$  sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.
- 20 c) Séquence ayant une  $T_g$  comprise entre  $20$  et  $40^\circ\text{C}$
- La séquence qui a une  $T_g$  comprise entre  $20$  et  $40^\circ\text{C}$  peut être un homopolymère ou un copolymère.
- 25 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomère (ou monomère principal) dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprises entre  $20$  et  $40^\circ\text{C}$ .
- 30 Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre  $20$  et  $40^\circ\text{C}$  sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.
- 35 Dans le cas où la séquence ayant une  $T_g$  comprise entre  $20$  et  $40^\circ\text{C}$  est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la  $T_g$  du copolymère résultant soit comprise entre  $20$  et  $40^\circ\text{C}$ .
- 40 Avantagusement, la séquence ayant une  $T_g$  comprise entre  $20$  et  $40^\circ\text{C}$  est un copolymère issue en totalité ou en partie :
  - de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une  $T_g$  supérieure ou égale à  $40^\circ\text{C}$ , par exemple une  $T_g$  allant de  $40^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ , de

préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut,
- lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

De tels monomères principaux sont par exemple choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

- De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

- Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est exempt de monomère styrénique. Par polymère exempt de monomère styrénique, on entend un polymère comprenant moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 2%, de préférence encore moins de 1% en poids, voire ne contient pas, de monomère styrénique tels que le styrène ou les dérivés du styrène comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

- Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est issu de monomères éthyléniques aliphatiques. Par monomère aliphatique, on entend un monomère ne comprenant aucun groupe aromatique.

- Chacune des séquences peut néanmoins contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence. Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

- Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :  
l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$   
dans laquelle  $\text{R}_6$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,  
 $\text{R}_9$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,  
 $\text{R}_{10}$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou  $\text{R}_{10}$  représente un alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ )-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou  $\text{R}_{10}$  représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène
- b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris ( triméthylsiloxyl ) silane,  
- et leurs mélanges.
- Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

- 5 Selon un mode préféré de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention est un polymère non siliconé, c'est à dire un polymère exempt d'atome de silicium.
- 10 De préférence, chacune des première et deuxième séquences comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique tels que définis précédemment, et éventuellement un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.  
Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique tels que définis précédemment, et éventuellement un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.
- 15 Le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :  
une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),  
une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première  
25 séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation, au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,  
on laisse réagir le mélange pendant un temps T' ( allant de 3 à 6 h) au bout  
30 duquel le mélange est ramené à température ambiante,  
on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.
- Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisis notamment parmi l'acétate d'éthyle,  
35 l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol ou l'isododécane.
- 40 Selon un premier mode de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention comprend au moins une (notamment une) première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et au

moins une (notamment une) deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels que les monomère décrits précédemment.

Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère, notamment issu de monomère tels que décrits précédemment.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

Ainsi, selon une première variante, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle / acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle.

Selon une seconde variante, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate de méthyl/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

Selon une troisième variante, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,



- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

5

Selon une quatrième variante, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

10

Selon une cinquième variante, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle.

15

Selon une sixième variante, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

20

Selon une septième variante, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et

35

40

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

5 Selon une huitième variante, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- 10 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

15 Selon un second mode de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention comprend au moins une (notamment une) première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au c) et au moins une (notamment une) deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au a) ci-dessus.

De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

25 Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

30 Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

35 De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C. Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

40 Ainsi, selon première variante de ce second mode de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,
- 5 - une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et
- 10 - une séquence intermédiaire comprenant au méthacrylate de méthyle, au moins un monomère acide acrylique et au moins un monomère acrylate de méthyle.

Selon seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- 15 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
- 20 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- 25 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et
- 30 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle/acide acrylique.

- Le polymère séquencé décrit précédemment peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 0,5 % à 30 % en poids.

La composition selon l'invention comprend une huile siliconée.

- 40 Par "huile", on entend tout milieu non aqueux liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg), compatible avec une application sur la peau, les muqueuses (lèvres) et/ou les phanères (ongles, cils, sourcils, cheveux).

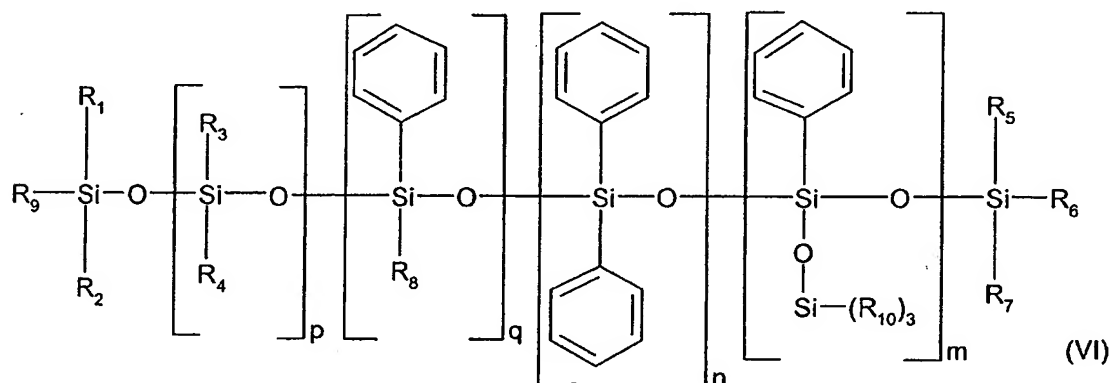
On entend par huile non volatile une huile susceptible de rester sur la peau à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique au moins une heure et ayant notamment une pression de vapeur à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique, non nulle, inférieure à 0,01 mm de Hg (1,33 Pa).

L'huile siliconée non volatile a de préférence une viscosité comprise dans la gamme allant de 10 à 10 000 cSt à 25°C et mieux de 10 à 5 000 cSt.

- 10 L'huile non volatile siliconée peut être choisie parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo  
15 diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), des alcools gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène) ; les silicones aminées ; les  
20 silicones à groupement hydroxyles ; les silicones fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.

Avantageusement, l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les huiles  
25 siliconées phénylées non volatiles.

L'huile siliconée phénylée non volatile peut être choisie parmi les silicones phénylées de formule (VI) suivante :



30

dans laquelle

- R1 à R10, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, en C1-C30,

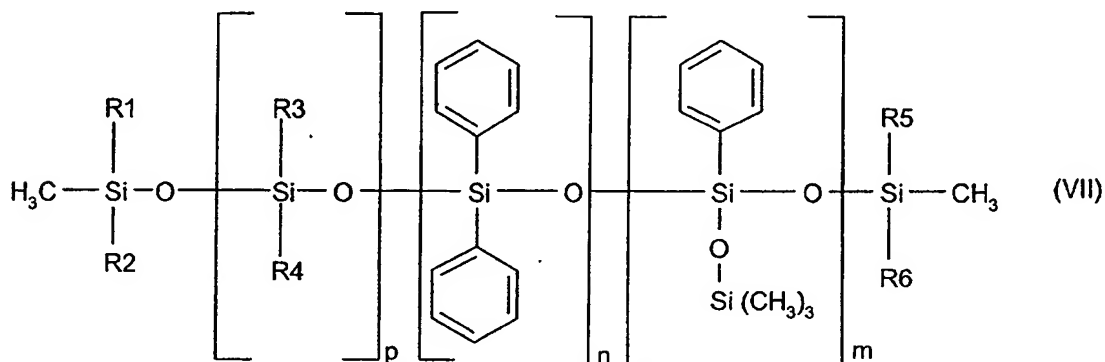
- m, n, p et q sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 900, sous réserve que la somme 'm+n+q' est différente de 0.

De préférence, la somme 'm+n+q' est comprise entre 1 et 100.

5 De préférence, la somme 'm+n+p+q' est comprise entre 1 et 900, encore mieux entre 1 et 800.

De préférence, q est égal à 0.

10 De préférence, l'huile siliconée phénylée non volatile est choisie parmi les silicones phénylées de formule (VII) suivante :



dans laquelle :

- R1 à R6, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires cycliques ou ramifiés, en C1-C30,  
 15 - m, n et p sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 100, sous réserve que la somme 'n + m' est comprise entre 1 et 100.

20 De préférence, R1 à R6, indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en C1-C30, notamment en C1-C12, et en particulier un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

Notamment, R1 à R6 peuvent être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle.

25 De préférence, on peut avoir m=1 ou 2 ou 3, et/ou n=0 et/ou p=0 ou 1.

30 Les huiles siliconées phénylées peuvent être choisies parmi les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et leurs mélanges.

De préférence, le poids moléculaire en poids de l'huile siliconée phénylée est compris entre 500 et 10 000.

Avantageusement, on utilise une huile siliconée phénylée de formule (VI) ayant une viscosité à 25°C comprise entre 5 et 1500 mm<sup>2</sup>/s (soit 5 à 1500 cSt), de préférence ayant une viscosité comprise entre 5 et 1000 mm<sup>2</sup>/s (soit 5 à 1000 cSt).

5

Comme huile siliconée phénylée non volatile, on peut utiliser notamment les phényltriméthicones telles que la DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), l'huile Silbione 70663V30 de Rhône Poulenc (28 cSt), ou les diphenyldiméthicones telles que les huiles Belsil, notamment Belsil PDM1000 (1000cSt), Belsil PDM 200 (200 cSt) et Belsil PDM 20 (20cSt) de Wacker. Les valeurs entre parenthèses

10

représentent les viscosités à 25°C.

L'huile siliconée non volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 30 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide non volatile, de préférence allant de 40 % à 85 % en poids, et préférentiellement allant de 50 % à 80 % en poids.

15

L'huile siliconée non volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 30 % en poids.

20

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le milieu liquide organique de la composition contient au moins un liquide organique qui est le ou un des solvants organique(s) de polymérisation du polymère séquencé tel que décrit précédemment. Avantageusement, ledit solvant organique de polymérisation est le liquide organique majoritaire en poids dans le milieu liquide organique de la composition cosmétique.

25

La phase grasse liquide non volatile de la composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une huile non volatile non siliconée, notamment une huile non volatile hydrocarbonée. De préférence, la phase grasse liquide non volatile huileuse est macroscopiquement homogène, c'est-à-dire homogène à l'œil nu.

30

35

Par huile hydrocarbonée, on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

40

L'huile non volatile non siliconée peut être présente en une teneur allant de 0,1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide non volatile,

de préférence allant de 0,5 % à 60 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 50 % en poids.

5 L'huile non volatile non siliconée peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 30 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 20 % en poids.

10 Comme huile non volatile non siliconée, on peut utiliser les huiles non volatile hydrocarbonées telles que l'huile de paraffine ( ou vaseline), le squalane, le polyisobutylène hydrogéné (huile de Parléam), le perhydrosqualène, l'huile de vison, de tortue, de soja, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'arara, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ; des  
15 esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; les esters gras, notamment en C<sub>12</sub>-C<sub>36</sub>, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-  
20 octyl-dodécyle, le succinate de di(2-éthyl hexyle), le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; les acides gras supérieurs, notamment en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>, tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ou l'acide isostéarique ; les alcools gras supérieurs, notamment en C<sub>16</sub>- C<sub>22</sub>, tels  
25 que le céтанол, l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linoléique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol ; et leurs mélanges.

Avantageusement, l'huile non volatile non siliconée est choisie parmi les hydrocarbures notamment les alcanes comme le polyisobutène hydrogéné.

30 La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une huile volatile.

35 Par huile volatile, on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres, en moins d'une heure, ayant notamment une pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de 10<sup>-3</sup> à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

Selon l'invention, on peut utiliser une ou plusieurs huiles volatiles.

40 Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées ou des huiles siliconées comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy pendants ou en bout de chaîne siliconée.

Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltri-siloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

10

Comme autre huile volatile utilisable dans l'invention, on préfère notamment les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendus sous les noms commerciaux d'ISOPAR, de PERMETHYL et notamment l'isododécane (PERMETHYL 99 A).

15

L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 70 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 50 % en poids.

20

La composition peut comprendre, outre le polymère séquencé décrit précédemment selon l'invention, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

25

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

30

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins corps gras solides à température ambiante notamment choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

35

Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C. En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles éventuellement présentes et de former un mélange homogène

40



microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la  
 5 dénomination DSC 30 par la société METLER.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la  
 10 dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

15 Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

20 Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés  
 25 mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières  
 30 colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

35

La composition peut ainsi comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à  
 40 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C<sub>2</sub> et des aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydrophiles.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.

5

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

10

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

15

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

20

On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

25

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. . On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

35

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

40

La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30

% en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique ( par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly- $\beta$ -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s<sup>-1</sup>, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La

composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'un stick ou d'une pâte anhydre. La composition peut être une composition non rinçée.

5 L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

10 Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant :

- i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- 15 ii) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.

20 Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

25 L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un clapet.

30 Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur  
35 peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

40

Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans

une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

5 L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de  
10 fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou  
15 le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

20 Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une  
25 surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement, notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, notamment de produit de maquillage (rouge à lèvres, fond de teint, etc.), le récipient peut  
30 comporter un mécanisme, notamment à crémaillère, ou avec une tige filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite ouverture. Un tel mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est décrit dans le brevet FR 2 727 609.

35 Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

40 Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige

dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur (aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de celles utilisées pour les aérosols).

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont incorporés par référence dans la présente demande.

L'invention est illustrée plus en détails par les exemples décrits ci-après.

#### 15 **Exemple 1 :**

##### **Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle)**

20 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyl, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox<sup>®</sup> 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

30 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

40 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.89.

#### **Exemple 2 :**

On a préparé un rouge à lèvres ayant la composition suivante :

	Polymère séquencé de l'exemple 1 à 50 %	
5	en poids dans l'isododécane	65 g
	Polyisobutylène hydrogéné (huile de Parleam)	2,1 g
	Octyldodécanol	0,9 g
	Huile de silicone phénylée (Dow Corning 556 C)	27,8 g
	Copolymère de polyvinyl pyrrolidone/Eicosène	
10	(Antaron V220 d'ISP)	1,2 g
	Pigments	3 g

On mélange l'octyldodécanol, l'huile siliconée, l'huile de Parleam, l'acétate isobutyrate de saccharose, et le copolymère de polyvinyl pyrrolidone/Eicosène en chauffant à environ 60 °C. On réalise avec ce mélange un broyat pigmentaire des pigments en effectuant 3 passages du mélange à la broyeuse tri cylindres.

On mélange ensuite à température ambiante le broyat pigmentaire, l'isododécane, le polymère séquencé, puis on introduit au final la silice. La formule est ensuite introduite dans une bouillote étanche.

On a ensuite évalué les propriétés de non transfert du film de maquillage obtenu avec ce rouge à lèvres, en utilisant le protocole suivant :

On préchauffe un support (rectangle de 40 mm X 70 mm et d'épaisseur 3 mm) de mousse de polyéthylène adhésif sur une des faces ayant une densité de 33 kg/m<sup>3</sup> (vendue sous la dénomination RE40X70EP3 de la société JOINT TECHNIQUE LYONNAIS IND) sur une plaque chauffante maintenue à la température de 40 °C pour que la surface du support soit maintenue à une température de 33 °C ± 1 °C.

Tout en laissant le support sur la plaque chauffante, on applique la composition sur toute la surface non adhésive du support en l'étalant à l'aide d'un pinceau pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes.

Après séchage, le support est collé par sa face adhésive sur une enclume d'un diamètre de 20 mm et munie d'un pas de vis. L'ensemble support/dépôt est ensuite découpé à l'aide d'un emporte-pièce d'un diamètre de 18 mm. L'enclume est ensuite vissée sur une presse (STATIF MANUEL IMADA SV-2 de la société SOMEKO) équipée d'un dynamomètre (IMADA DPS-20 de la société SOMEKO).

Un papier blanc pour photocopieuse de 80g/m<sup>2</sup> est placé sur le socle de la presse puis on presse l'ensemble support/dépôt sur le papier à une pression de 2,5 kg pendant 30 secondes. Après retrait de l'ensemble support/dépôt, une partie du dépôt a transféré sur le papier. On mesure alors la couleur du dépôt transféré sur le papier à l'aide d'un colorimètre MINOLTA CR300, la couleur étant caractérisée par les paramètres colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . On détermine les paramètres colorimétriques  $L^*_0$ ,  $a^*_0$ ,  $b^*_0$  de la couleur du papier nu utilisé.

On détermine alors la différence de couleur  $\Delta E1$  entre la couleur du dépôt transféré par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

$$\Delta E1 = \sqrt{(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2}$$

Par ailleurs, on prépare une référence de transfert total en appliquant la composition directement sur un papier identique à celui utilisé précédemment, à la température ambiante (25 °C), en étalant la composition à l'aide d'un pinceau et pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes à la température ambiante (25 °C). Après séchage, on mesure directement les paramètres colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  de la couleur du dépôt mis sur le papier, correspondant à la couleur de référence de transfert total. On détermine les paramètres colorimétriques  $L^{*}_0$ ,  $a^{*}_0$ ,  $b^{*}_0$  de la couleur du papier nu utilisé.

On détermine alors la différence de couleur  $\Delta E2$  entre la couleur de référence de transfert total par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

$$\Delta E2 = \sqrt{(L^* - L^{*}_0)^2 + (a^* - a^{*}_0)^2 + (b^* - b^{*}_0)^2}$$

Le transfert de la composition, exprimé en pourcentage, est égal au rapport :

$$100 \times \Delta E1 / \Delta E2$$

La mesure est effectuée sur 4 supports à la suite et la valeur de transfert correspond à la moyenne des 4 mesures obtenues avec les 4 supports.

Le rouge à lèvres de l'exemple 2 forme un film ayant un transfert de 18 %  $\pm$  2 %.

**Exemple 3 :**



On a préparé un rouge à lèvres, ne faisant pas partie de l'invention, ayant la composition suivante :

5	Polymère séquencé de l'exemple 1 à 50 % en poids dans l'isododécane	65 g
	Polyisobutylène hydrogéné (huile de Parleam)	27,8 g
	Octyldodécanol	0,9 g
	Huile de silicone phénylée (Dow Corning 556 C)	2,1 g
10	Copolymère de polyvinyl pyrrolidone/Eicosène (Antaron V220 d'ISP)	1,2 g
	Pigments	3 g

15 Ce rouge à lèvres, par rapport au rouge à lèvres de l'exemple 2, contient un taux d'huile de silicone non volatile bien plus faible (2,1 % au lieu de 27,8 %) et un taux d'huile de Parleam plus élevé (27,8 % au lieu de 2,1 %).

20 Le film obtenu avec ce rouge à lèvres a un non transfert, mesure selon le m<sup>^</sup>me protocole décrit dans l'exemple 2, de 54 %  $\pm$  1 %. Ce rouge à lèvres a donc des propriétés de non transfert moins bonne que celles du rouge à lèvres de l'exemple 2 selon l'invention.

## REVENDEICATIONS

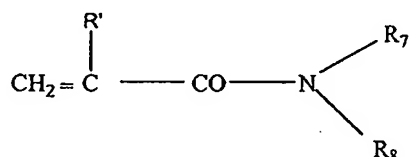
1. Composition cosmétique comprenant un polymère séquencé et un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable contenant une phase grasse liquide non volatile, caractérisée par le fait que :
  - le polymère séquencé est un polymère éthylénique linéaire filmogène,
  - et que la phase grasse liquide non volatile comprend au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide non volatile, d'huile siliconée non volatile.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère séquencé est exempt de motif styrène.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le polymère séquencé est non élastomère.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications qui précèdent caractérisée en ce que le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications qui précèdent caractérisée en ce que les première et seconde séquences sont incompatibles l'une avec l'autre.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications qui précèdent caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée par le fait que la première séquence du polymère séquencé est choisie parmi :
  - a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
  - b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
  - c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, etla deuxième séquence est choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.
8. Composition selon la revendication 1 ou 7, caractérisée par le fait que le polymère séquencé comprend au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C et au moins

une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

- 5 9. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la proportion de la première séquence va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.
- 10 10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.
- 15 11. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le polymère séquencé comprend au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C et au moins une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
- 20 12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.
- 25 13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée par le fait que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40 °C.
- 30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée par le fait que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 10 à 85%, de préférence de 20 à 70% et mieux de 30 à 70% en poids du polymère.
- 35 15. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée par le fait que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20 °C.
- 40 16. Composition selon l'une des revendications 7 à 10 et 15, caractérisée par le fait que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, notamment une Tg

allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, notamment allant de 50°C à 120°C, et préférentiellement supérieure ou égale à 60°C, notamment allant de 60°C à 120°C.

- 5 18. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40 °C est un copolymère issu de monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
- 10 19. Composition selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisée par le fait que les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$   
dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié,  
15 contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $\text{R}_1$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,
  - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$   
dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,
  - 20 - les (méth)acrylamides de formule :



- où  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un  
25 groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou  $\text{R}_7$  représente H et  $\text{R}_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $\text{R}'$  désigne H ou méthyle.  
- et leurs mélanges.

- 30 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée par le fait que les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

35

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 17 et 19, 20, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 et 15, 16, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, notamment allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et préférentiellement inférieure ou égale à 10°C, notamment allant de -50°C à 0°C.
23. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :
- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;
  - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;
  - les esters de vinyle de formule  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
où  $\text{R}_5$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié ;
  - les éthers de vinyle et d'alkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , tels que l'éther de vinyle et de méthyle et l'éther de vinyle et d'éthyl ;
  - les N-alkyl en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  acrylamides, tels que le N-octylacrylamide, et leurs mélanges.
24. Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée par le fait que les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle
25. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 et 15 à 24, caractérisée par le fait que la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.
26. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 et 11 à 25, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 et 11 à 26, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40 °C est un homopolymère d'un monomère choisi parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide.
- 5 28. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 et 11 à 27, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu en totalité ou en partie de :
- 10 - monomères dont l'homopolymère a une Tg supérieure ou égale à 40°C, notamment une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, notamment allant de 50 à 120°C, et préférentiellement supérieure ou égale à 60°C, notamment allant de 60°C à 120°C,
- 15 - et de monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C, notamment allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C, et préférentiellement inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.
- 20 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 et 11 à 26 et 28, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.
- 25 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 20 et 22 à 24, et 26, 28, 29, caractérisée par le fait que la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.
- 30 31. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.
- 35 32. Composition selon la revendication 30 ou 31, caractérisée par le fait que le monomère additionnel est choisi parmi :
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$
- 40 dans laquelle  $\text{R}_6$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi le groupe hydroxyle et les atomes d'halogènes,
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,

R<sub>9</sub> représentant un groupe alkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi le groupe hydroxyle et les atomes d'halogènes ;

5 - les acrylates de formule CH<sub>2</sub> = CHCOOR<sub>10</sub>,

R<sub>10</sub> représentant un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi le groupe hydroxyle et les atomes d'halogène, ou R<sub>10</sub> représente un alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, ou R<sub>10</sub> représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène

10 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire, et leurs mélanges.

15 33. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, caractérisée par le fait que le ou les monomères additionnels sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

20 34. Composition selon l'une des revendications 30 à 33, caractérisée par le fait que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

25 35. Composition selon l'une des revendications 7 à 34, caractérisée par le fait que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique, et éventuellement au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.

30 36. Composition selon l'une des revendications 7 à 35, caractérisée par le fait que chacune des première et deuxième séquence est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges

35 37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquencé est exempt de monomère styrénique.

40 38. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les première et deuxième séquences sont telles que l'écart entre les températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des première et deuxième séquences est supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, préférentiellement supérieur à 30°C, et plus préférentiellement supérieur à 40°C.

39. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.
- 5 40. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquencé a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieur ou égal à 2,8, de préférence compris entre 2,8 et 6.
- 10 41. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (Mw) inférieure ou égale à 300 000, de préférence allant de 35 000 à 200 000, et mieux allant de 45 000 à 150 000.
- 15 42. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquencé a une masse moyenne en nombre (Mn) inférieure ou égale à 70 000, de préférence allant de 10 000 à 60 000, et mieux allant de 12 000 à 50 000.
- 20 43. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquencé n'est pas soluble à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone, sans modification de pH, à température ambiante (25°C).
- 25 44. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquence est présent en une teneur allant de 0,1 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 0,5 % à 30 % en poids.
- 30 45. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile non volatile siliconée est choisie parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), des alcools gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène) ; les silicones aminées ; les silicones à groupement hydroxyles ; les silicones fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12
- 35 40

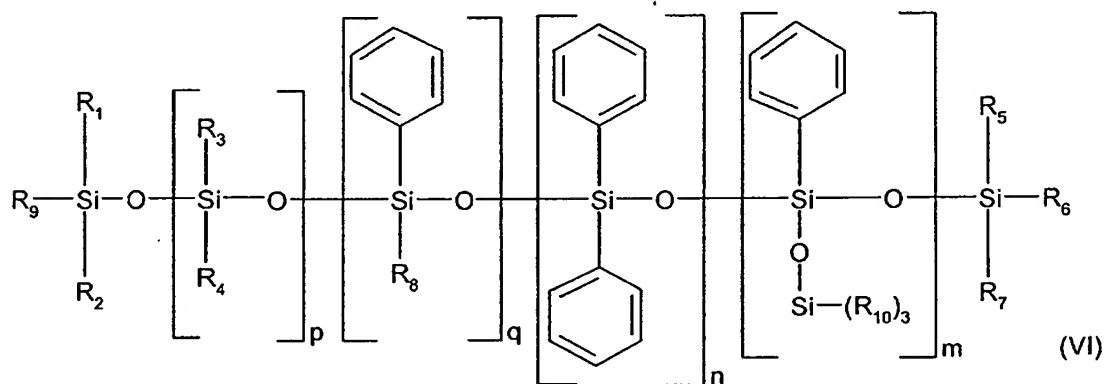


atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.

46. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les huiles siliconées phénylées non volatiles.

47. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile siliconée phénylée non volatile est choisie parmi les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et leurs mélanges.

48. Composition selon l'une des revendications 46 ou 47, caractérisée par le fait que l'huile siliconée phénylée non volatile peut être choisie parmi les silicones phénylées de formule (VI) suivante :



dans laquelle

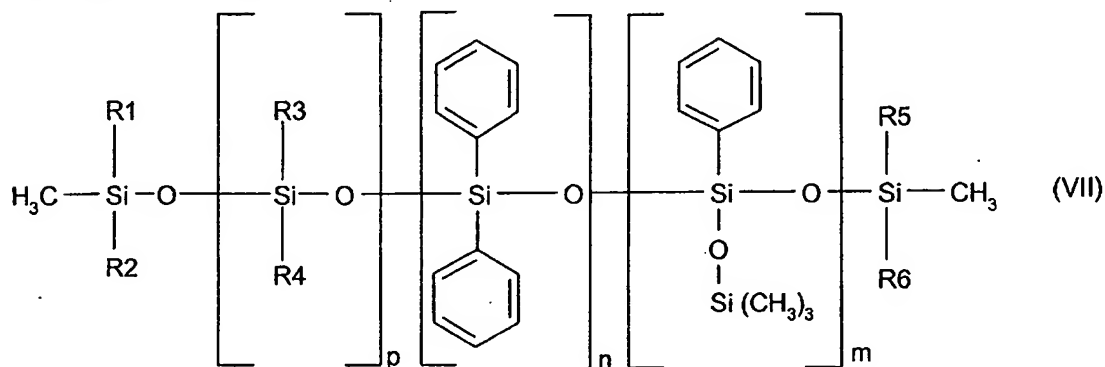
- R1 à R10, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, en C1-C30,
- m, n, p et q sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 900, sous réserve que la somme 'm+n+q' est différente de 0.

49. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que :

- la somme 'm+n+q' est comprise entre 1 et 100.
- la somme 'm+n+p+q' est comprise entre 1 et 900, encore mieux entre 1 et 800.
- q est égal à 0.

50. Composition selon la revendication 48 ou 49, caractérisée par le fait que l'huile siliconée phénylée de formule (VI) a une viscosité à 25°C comprise entre 5 et 1500 mm<sup>2</sup>/s (soit 5 à 1500 cSt), de préférence comprise entre 5 et 1000 mm<sup>2</sup>/s (soit 5 à 1000 cSt).

51. Composition selon la revendication 46 ou 47, caractérisée par le fait que l'huile siliconée phénylée non volatile est choisie parmi les silicones phénylées de formule (VII) suivante :



5 dans laquelle :

- R1 à R6, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires cycliques ou ramifiés, en C1-C30,  
- m, n et p sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 100, sous réserve que la somme 'n + m' est comprise entre 1 et 100.

52. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que R1 à R6, indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en C1-C30, notamment en C1-C12, et en particulier un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

53. Composition selon la revendication 51 ou 52, caractérisée par le fait que R1 à R6 sont identiques, et sont un radical méthyle.

54. Composition selon l'une quelconque des revendications 51 à 53, caractérisée par le fait que  $m=1$  ou 2 ou 3, et/ou  $n=0$  et/ou  $p=0$  ou 1.

55. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile siliconée phénylée a un poids moléculaire en poids compris entre 500 et 10 000.

56. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile siliconée non volatile est présente en une teneur allant de 30 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide non volatile, de préférence allant de 40 % à 85 % en poids, et préférentiellement allant de 50 % à 80 % en poids.

57. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile siliconée non volatile est présente en une teneur

allant de 0,1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 30 % en poids.

- 5 58. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile non volatile non siliconée.

- 10 59. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile non volatile non siliconée est choisie parmi l'huile de paraffine, le squalane, le polyisobutylène hydrogéné, le perhydrosqualène, l'huile de vison, de tortue, de soja, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'arara, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de di(2-éthyl hexyle), le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ; les alcools gras en C<sub>16</sub>- C<sub>22</sub> ; et leurs mélanges.
- 15 20

- 25 60. Composition selon la revendication 58 ou 59, caractérisée par le fait que l'huile non volatile non siliconée est présente en une teneur allant de 0,1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide non volatile, de préférence allant de 0,5 % à 60 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 50 % en poids.

- 30 61. Composition selon l'une quelconque des revendications 58 à 60, caractérisée par le fait que l'huile non volatile non siliconée est présente en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 30 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 20 % en poids.

- 35 62. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un huile volatile.

- 40 63. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un huile volatile choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthyl-hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane.

64. Composition selon la revendication 62 ou 63, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 70 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 50 % en poids.

65. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un corps gras solides à température ambiante choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.

66. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 à 30 % en poids.

67. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une matière colorante.

68. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un ingrédient cosmétique choisi parmi les polymères filmogènes additionnels, les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

69. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de stick.

70. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme anhydre.

71. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques.

72. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition est un produit de maquillage des lèvres.

73. Ensemble cosmétique comprenant :

- a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- 5 b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.

74. Ensemble cosmétique selon la revendication 73, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.

75. Ensemble cosmétique selon la revendication 73, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.

76. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 73 à 75, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.

77. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 73 à 75, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage, collage, ou soudage.

78. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 73 à 77, caractérisé par le fait que la composition est sensiblement à la pression atmosphérique à l'intérieur du compartiment.

79. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 73 à 77, caractérisé par le fait que la composition est pressurisée à l'intérieur du récipient.

80. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique de la composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 72.

81. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 72 pour obtenir un dépôt sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres, ayant des propriétés de sans transfert et confortable au cours du temps.

82. Utilisation, dans une composition cosmétique comprenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable contenant une phase grasse liquide non volatile,  
- d'un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène,

- et d'une huile siliconée non volatile présente en une teneur d'au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide non volatile, pour obtenir un dépôt sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres, ayant des propriétés de sans transfert et confortable au cours du
- 5 temps.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 638525  
FR 0311337

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	EP 1 366 746 A (OREAL) 3 décembre 2003 (2003-12-03)  * page 2, ligne 26 - ligne 35; exemples A,C *	1-3,5,7, 8,17,21, 22,25, 37,38, 44,45, 57,68, 69,71,80	A61K7/025 A61K7/02
Y	US 2002/115780 A1 (MOUGIN NATHALIE) 22 août 2002 (2002-08-22)  * page 1, alinéa 7 - alinéa 11 * * page 3, alinéa 40 - page 4, alinéa 98 * * page 5, alinéa 114 - alinéa 119 * * page 6, alinéa 131 *	1,2,4,5, 7,8,17, 19-25, 37,38, 43-82	
Y	WO 03/046032 A (LION BERTRAND ;OREAL (FR); MOUGIN NATHALIE (FR)) 5 juin 2003 (2003-06-05) * page 1 - page 19 * * page 23, ligne 3 - ligne 24 * * page 25, ligne 21 - page 26, ligne 3 * * page 27, ligne 4 - ligne 9 * * page 30, ligne 25 - page 31, ligne 7 * * page 31, ligne 15 - ligne 24 *  -/--	1-82	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  A61K

Date d'achèvement de la recherche <b>29 avril 2004</b>		Examineur <b>Mellgren, M</b>
---	--	---------------------------------

<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant
---	--

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 2 832 720 A (OREAL) 30 mai 2003 (2003-05-30) * page 1, ligne 7 - ligne 16 * * page 3, ligne 7 - page 5, ligne 29 * * page 6, ligne 4 - page 8, ligne 12 * * page 11, ligne 28 - page 24, ligne 9 * * page 31, ligne 23 - page 32, ligne 3 * * page 35, ligne 12 - ligne 25 * * page 36, ligne 3 - ligne 12 * ---	1-82	
Y	US 5 690 918 A (JACKS TERRY ET AL) 25 novembre 1997 (1997-11-25) * colonne 1, ligne 8 - ligne 10 * * colonne 1, ligne 45 - ligne 62 * * colonne 4, ligne 8 - colonne 5, ligne 65 * * colonne 6, ligne 58 - colonne 7, ligne 6 * -----	45-82	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 avril 2004		Mellgren, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0311337 FA 638525**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-04-2004  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1366746	A	03-12-2003	FR	2840206 A1	05-12-2003
			EP	1366746 A1	03-12-2003
			JP	2004002425 A	08-01-2004
-----					
US 2002115780	A1	22-08-2002	FR	2809306 A1	30-11-2001
			AU	766061 B2	09-10-2003
			AU	6245401 A	03-12-2001
			BR	0106661 A	02-04-2002
			CA	2377854 A1	29-11-2001
			CN	1380828 T	20-11-2002
			EP	1283698 A1	19-02-2003
			WO	0189470 A1	29-11-2001
			HU	0302198 A2	28-10-2003
			JP	2003534264 T	18-11-2003
-----					
WO 03046032	A	05-06-2003	FR	2832719 A1	30-05-2003
			WO	03046032 A2	05-06-2003
			US	2003124074 A1	03-07-2003
-----					
FR 2832720	A	30-05-2003	FR	2832720 A1	30-05-2003
			WO	03046033 A1	05-06-2003
-----					
US 5690918	A	25-11-1997	BR	9611193 A	30-03-1999
			DE	69604507 D1	04-11-1999
			DE	69604507 T2	13-01-2000
			EP	0869763 A1	14-10-1998
			ES	2139398 T3	01-02-2000
			WO	9722328 A1	26-06-1997
			US	RE38441 E1	24-02-2004
-----					

EPO FORM P0485